

「表面物理」「表面物理特論」

走査トンネル顕微鏡, 分光 (STM/STS) の原理

トンネル電流の理論:

矩形ポテンシャルで見積もり

バーディーンのとunnel電流表式

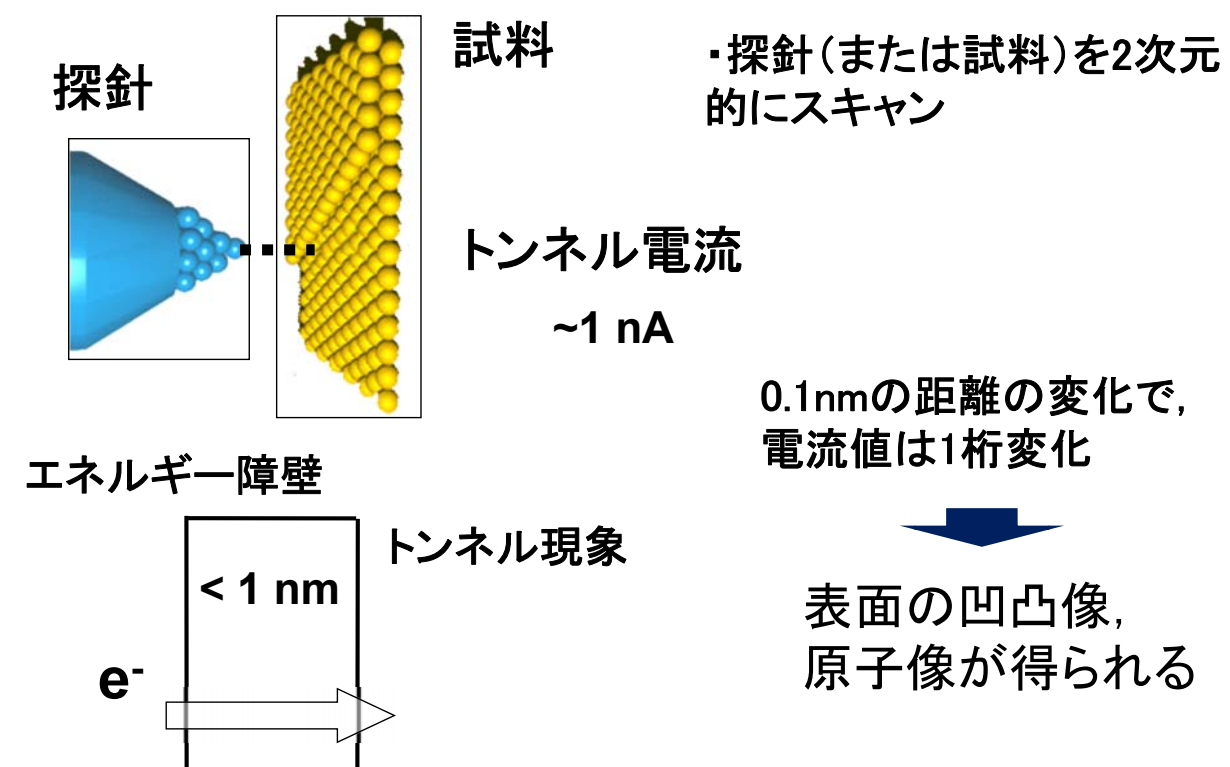
スピン依存性, バイアス依存性

STM/STSの研究例

原子構造と電子状態

非弾性トンネル分光 (振動, スピン)

走査トンネル顕微鏡 (STM)



走査プローブ型顕微鏡の種類

- 先端を尖らせた探針を表面の上で走査して表面の性質を調べる顕微鏡

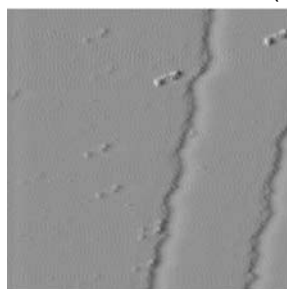
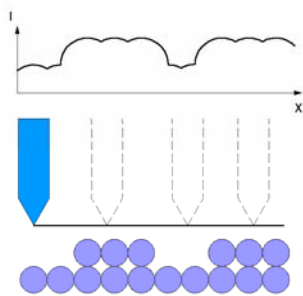
走査トンネル顕微鏡 (STM)	原子間力顕微鏡 (AFM)	走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM)
1981年 Binnig, Rohrer 1986年ノーベル賞	1986年 Binnig, Quate, Gerber	
トンネル電流	原子間の反発力、引力	
分解能が高く、電子状態も測定可能	電子分布でなく原子の凹凸を観測可能	探針先端の微小開口からしみ出す近接場光を用い、蛍光分光、ラマン分光など光学測定が可能

その他：摩擦顕微鏡 (FFM)、磁気力顕微鏡 (MFM)、スピン偏極 STM (SP-STM) など

STMの測定モード

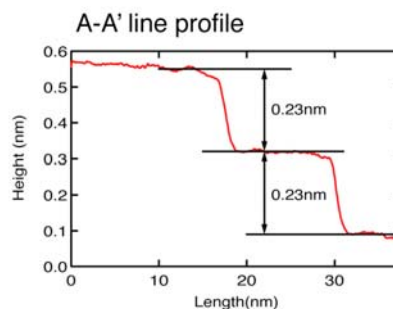
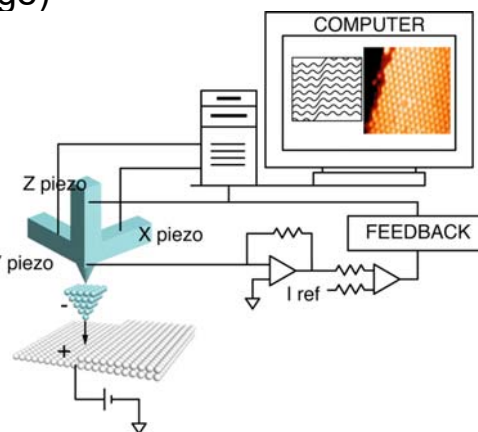
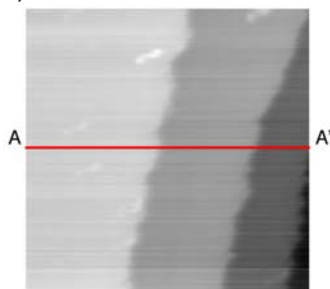
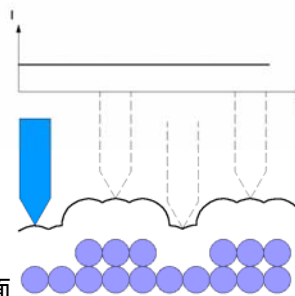
① Constant Height mode
(Current image)

トンネル電流を画像化



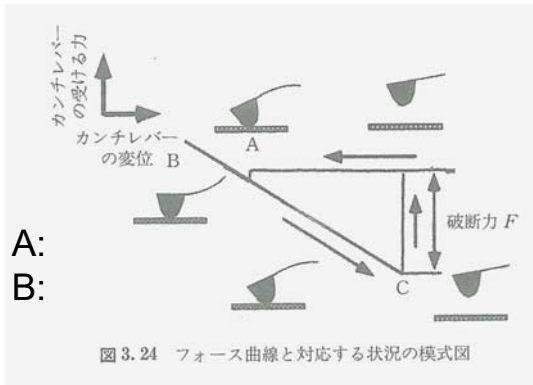
② Constant Current mode
(Topographic image)

探針-試料間距離：
制御・画像化



原子間力顕微鏡法 AFM(Atomic Force Microscopy)

フォース曲線



接触型 AFM:光テコ式

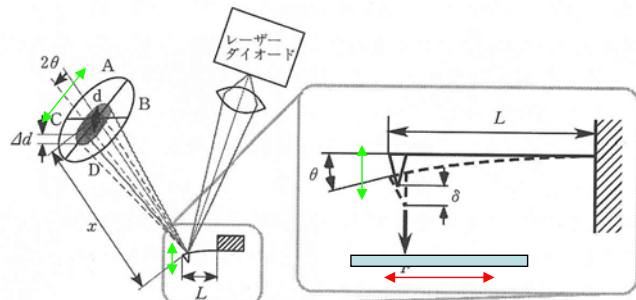


図 2.6 光テコ方式の測定原理図

$$\Delta d \approx 2x\theta \approx 2x \frac{\delta}{L}$$

- 探針を取り付けたカンチレバー：バネを測定
- 接触型AFM：Bの斥力領域を利用
 - 電流を使用しない：の観察が可能
 - 基板のによる影響が小さい：原子位置に敏感

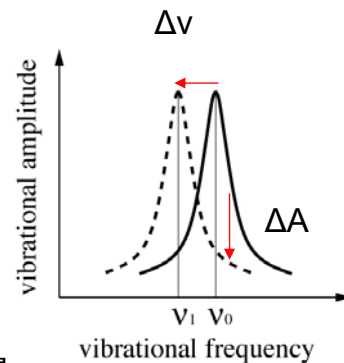
非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)

- カンチレバーを共振周波数 ν_0 で振動
- 表面との原子間力により生じる

の変化($\Delta\nu$)または

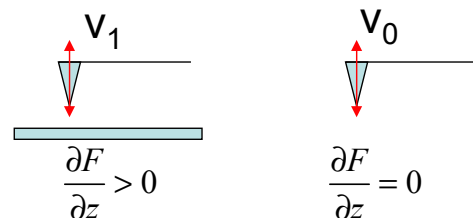
の変化(ΔA)を検出

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - \frac{\partial F}{\partial z}}{m}}$$



k, m : カンチレバーのバネ定数と有効質量

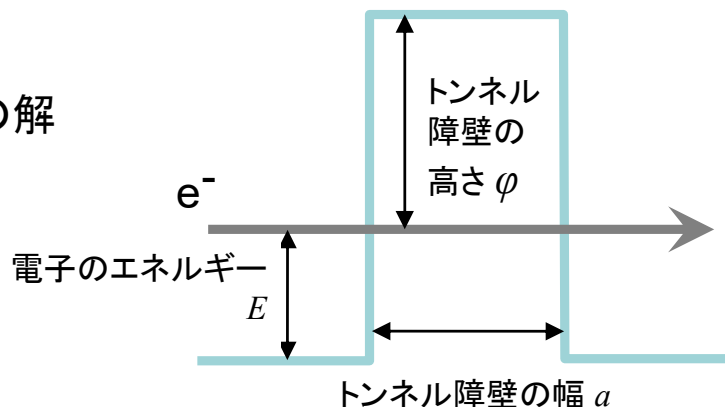
$\frac{\partial F}{\partial z}$: 原子間に働く力の勾配



- 非接触方式:

電子のトンネル確率

矩形障壁が存在するときの解



シュレディンガー方程式

障壁外 $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x) \quad \rightarrow$

障壁内 $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + (E + \varphi) \Psi(x) = E \Psi(x)$



透過確率

左: $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$

障壁内: $\Psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$

右: $\Psi(x) = Ee^{ikx}$

境界条件

$x = 0, a$ で $\Psi(x), \frac{d\Psi(x)}{dx}$ 連続

$\rightarrow A \sim E$ の連立方程式

透過確率: $T = \left| \frac{E}{A} \right|^2$

$$T = \frac{1}{1 + \frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa} \sinh^2(\kappa a)} \approx \frac{16E\varphi}{(E + \varphi)^2} \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m\varphi}}{\hbar} a\right)$$

$$\frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar} a \gg 1 \quad \sinh\left(\frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar} a\right) \approx \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar} a\right)$$

$\varphi = 5 \text{ eV}$ のとき :

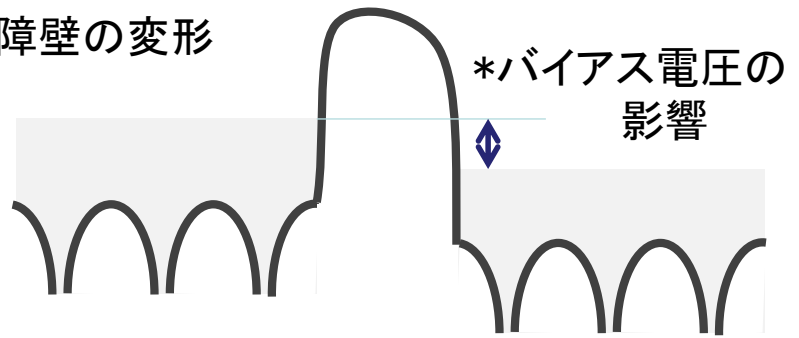
参照 $2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} = 10.3 / (\text{eV})^{1/2} \cdot \text{nm}$

実際のポテンシャルと波動関数

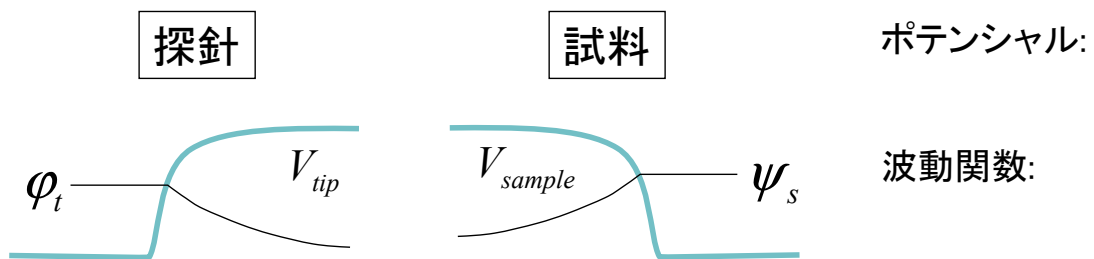
*鏡像ポテンシャルによる障壁の変形

*結晶ポテンシャル

波動関数≠



摂動による取り扱い



J. Bardeen, PRL, 6, 57 (1961)

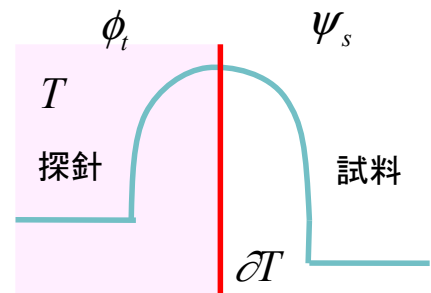
バーディーン摂動論

$\omega_{ts} =$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{sample} + V_{tip}$$

$$V_{tip} = H - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{sample}\right)$$

$$V_{sample} = H - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{tip}\right)$$



$$\left\langle \phi_t \left| V_{tip} \right| \psi_s \right\rangle_T = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_T \phi_t^* \Delta \psi_s d\vec{r} + \int_T \phi_t^* V \psi_s d\vec{r} - \epsilon_s \int_T \phi_t^* \psi_s d\vec{r}$$

$$\left\langle \phi_t \left| V_{sample} \right| \psi_s \right\rangle_T = 0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_T \psi_s \Delta \phi_t^* d\vec{r} + \int_T \psi_s V \phi_t^* d\vec{r} - \epsilon_t \int_T \psi_s \phi_t^* d\vec{r}$$

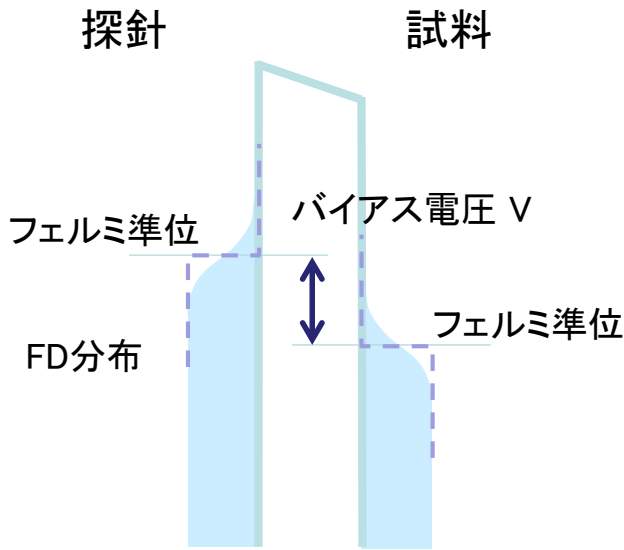
(探針領域への)

代入して

$$\left\langle \phi_t \left| V_{tip} \right| \psi_s \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_T (\phi_t^* \Delta \psi_s - \psi_s \Delta \phi_t^*) d\vec{r} =$$

ガウスの定理: →面積分

電子の状態数とバイアス電圧



フェルミ・ディラック(FD)分布

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

探針→試料:トンネル確率

$$F(\epsilon_t - eV)(1 - F(\epsilon_s)) \times \omega_{ts}$$

試料→探針:トンネル確率

$$F(\epsilon_s)(1 - F(\epsilon_t - eV)) \times \omega_{st}$$

差し引き

トンネル電流の表式

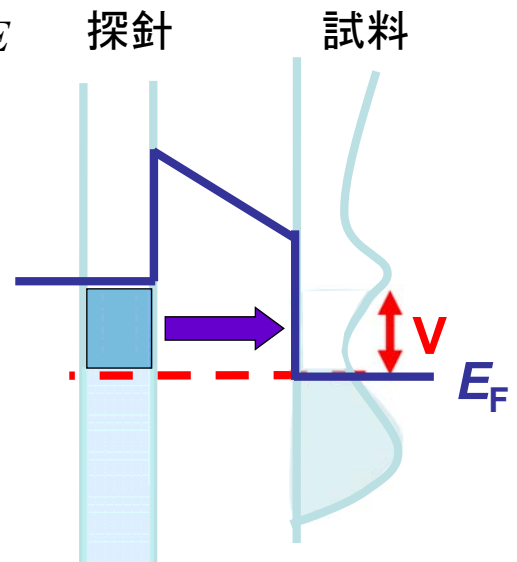
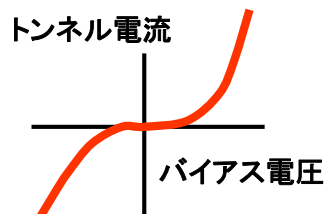
$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{ts} \{F(\epsilon_t - eV) - F(\epsilon_s)\} \left| \langle \phi_t | V_{tip} | \psi_s \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_t - \epsilon_s)$$

$$= T(E, V)$$

行列要素 $\langle \phi_t | V_{tip} | \psi_s \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\partial T} (\phi_t^* \nabla \psi_s - \psi_s \nabla \phi_t^*) d\vec{n}$

$$\propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_{tip}(E - eV) \rho_{sample}(E) T(E, V) dE$$

t, s の和→

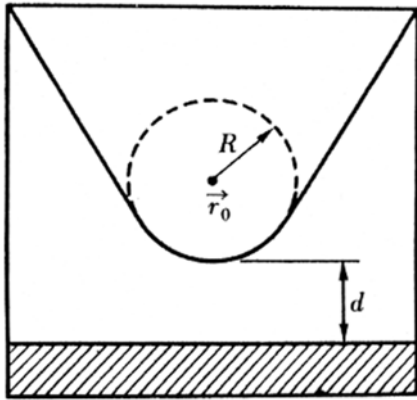


STMの理論: Tersoff・Hamann理論

J. Tersoff and D.R. Hamann, PRB 31, 805 (1985)

探針形状は球形と仮定 (s波近似)

バーディーンBardeenの表式を探針と試料表面の系に適用



電圧が小さい場合

$$I(\vec{r}_0) \propto V \rho(\vec{r}_0, E_f) = V \sum_i |\psi_i(\vec{r}_0)|^2 \delta(E - E_f)$$

$\rho(\vec{r}, E)$ 局所電子状態密度

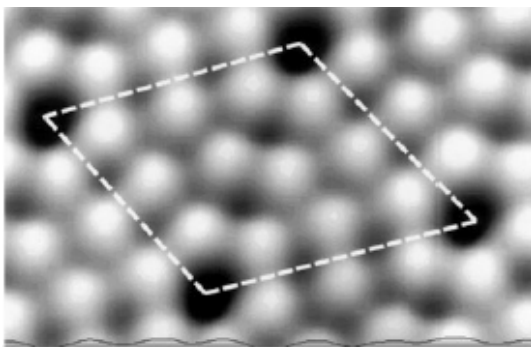
$\psi_i(\vec{r})$ 試料の波動関数

探針先端中心での
試料のフェルミ準位近傍のLDOS

*d電子・f電子の寄与の大きい状態, 表面平行成分運動量が大きい状態
真空領域への減衰が激しい状態はトンネル電流への寄与が小さい.

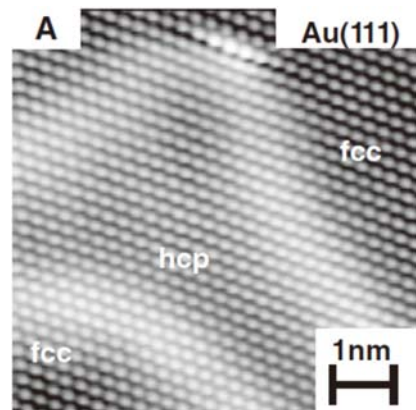
STM像の例1

Si(111)7x7表面

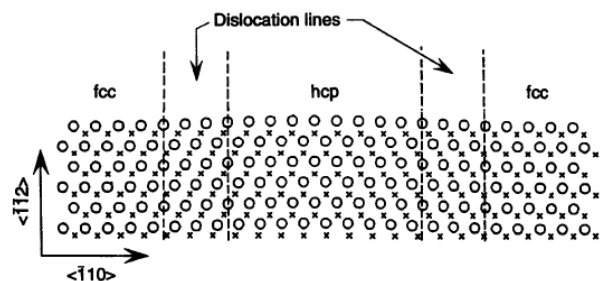
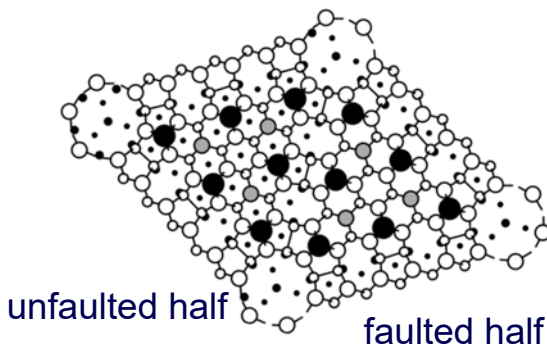


輝点の間隔: 0.77nm

Au(111)表面

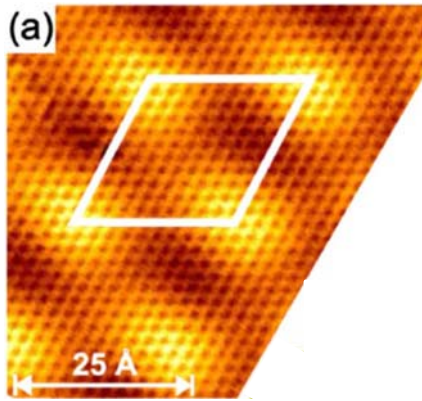


Science_319_930



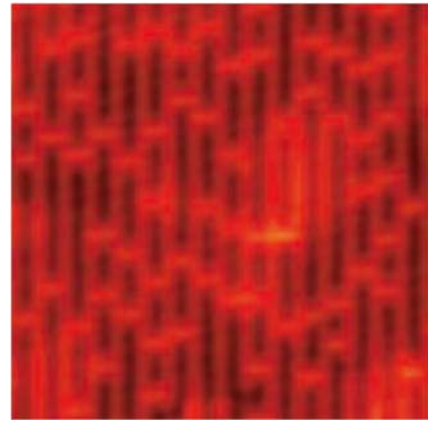
STM像の例2

Graphene/Ir(111)

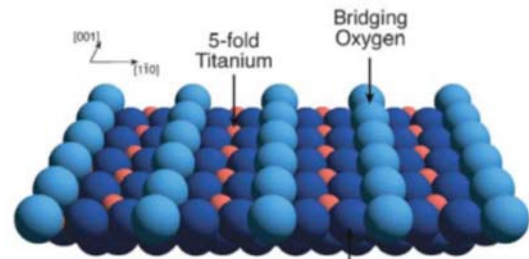
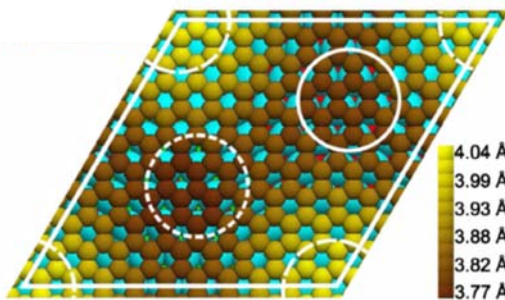


PhysRevLett 97, 215501 (2006)

遷移金属酸化物 TiO₂



Science 320, 1755 (2008)

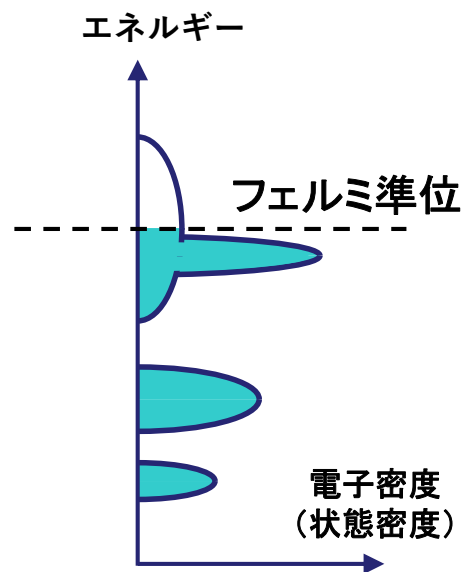
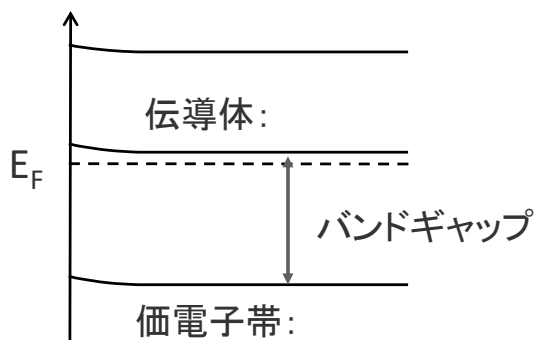


走査トンネル顕微鏡が見るもの

トンネル電流

- 距離に依存 (指数関数的)
高さの違い
- フェルミ準位での電子密度

TiO₂の場合

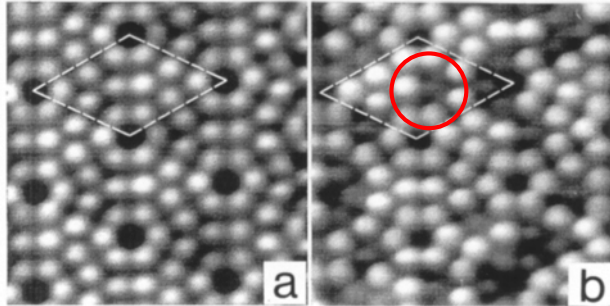


物質内での電子のエネルギー分布

吸着原子のコントラスト

Si(111)表面

6.5nm x 6.5nm



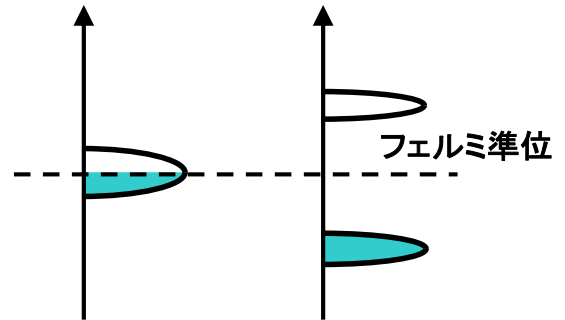
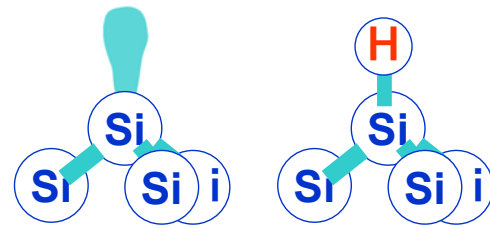
水素吸着前

吸着後

右図で暗く見えているのが

✓ 高さは

✓ 電子のエネルギー状態

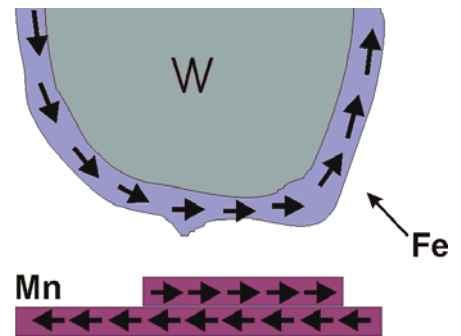


フェルミ準位での電子が

スピンの依存したトンネル電流

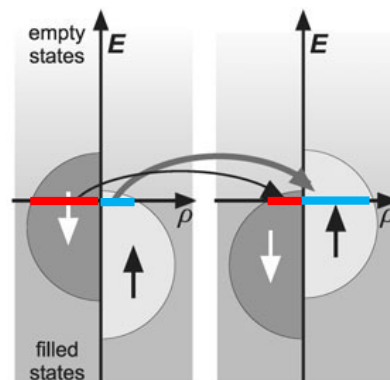
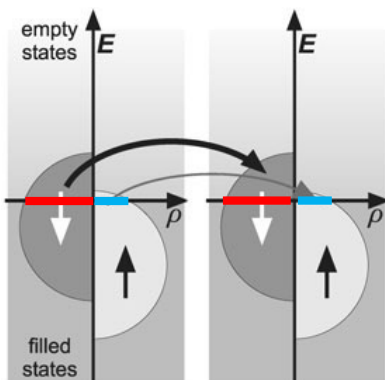
磁性体探針と磁性体試料

$$\begin{aligned} & \rho_{tip\uparrow}(E_F)\rho_{sample\uparrow}(E_F) \\ & + \rho_{tip\downarrow}(E_F)\rho_{sample\downarrow}(E_F) \\ & > \rho_{tip\uparrow}(E_F)\rho_{sample\downarrow}(E_F) \\ & + \rho_{tip\downarrow}(E_F)\rho_{sample\uparrow}(E_F) \end{aligned}$$



スピンの向きが

スピンの向きが



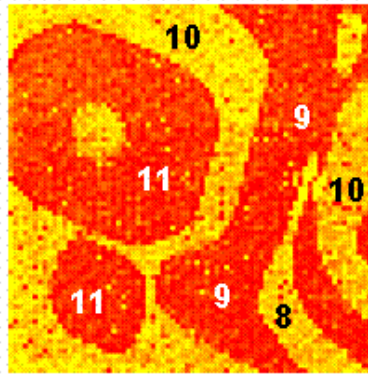
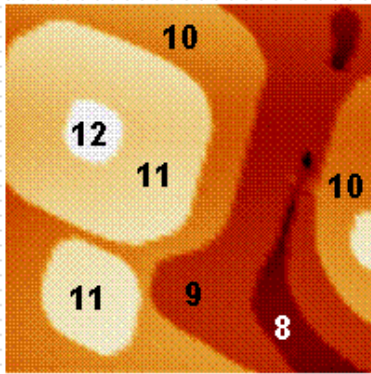
トンネル電流:

スピン分解走査トンネル顕微鏡

Mn/Fe(001)

STM

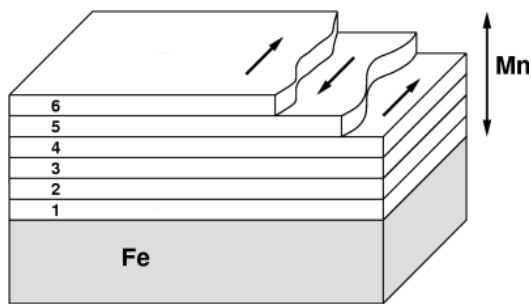
スピンコントラスト



✓ 層状成長

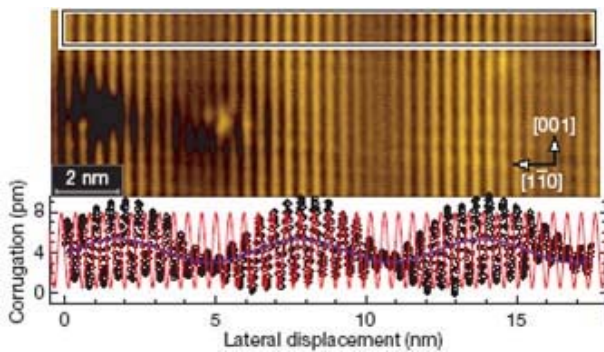
✓ 層ごとに

100 nm x 100 nm



Nanotechnology 18, 235702 (2007)

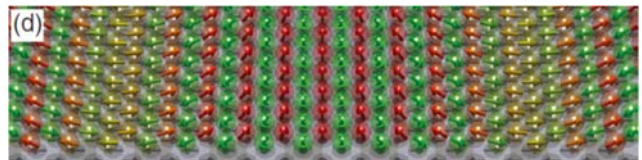
Mn(1層目)/W(110)



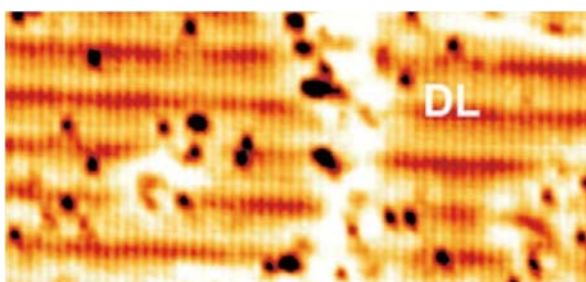
✓ 明線: 暗線:

隣接:

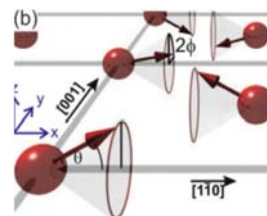
✓ 超周期のモジュレーション



Mn(2層目)/W(110)

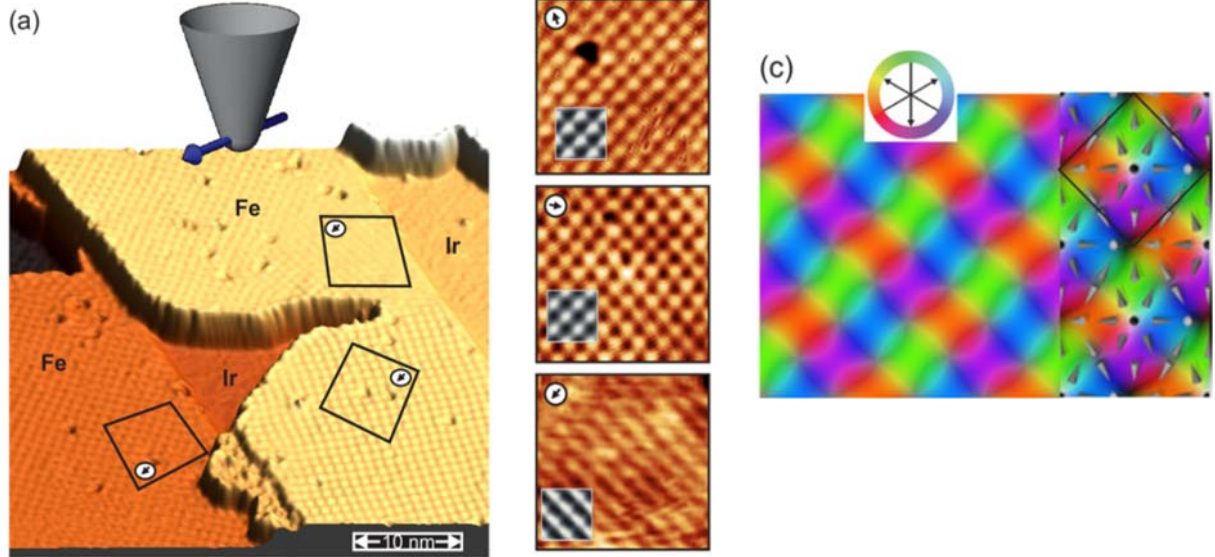


✓ 直角方向にモジュレーション

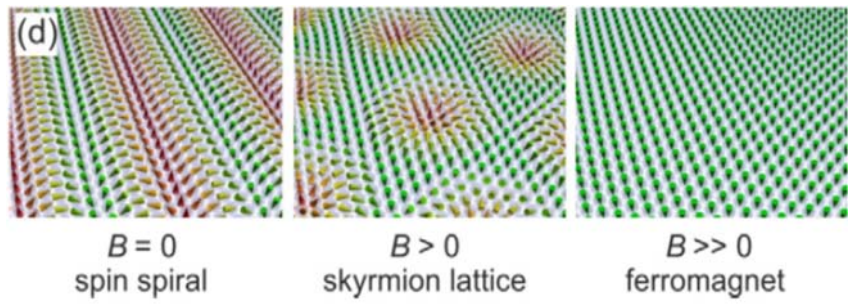


Nature 447, 190 (2007); JPCM 26, 394002 (2014)

Fe(1層)/Ir(111)

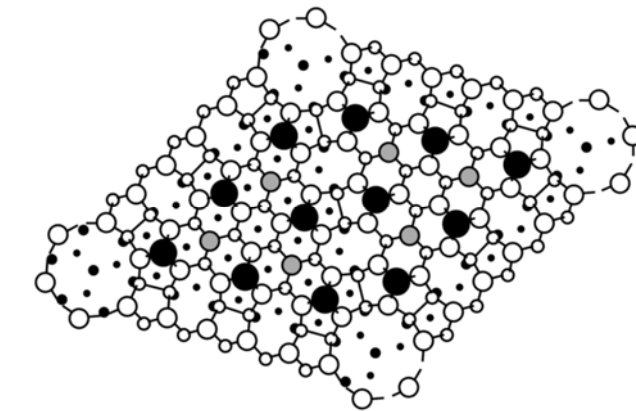


Pd/Fe(1層)/Ir(111)

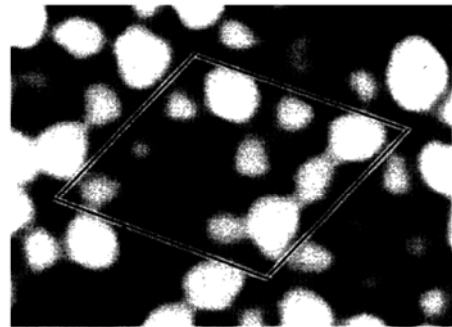


JPCM 26, 394002 (2014)

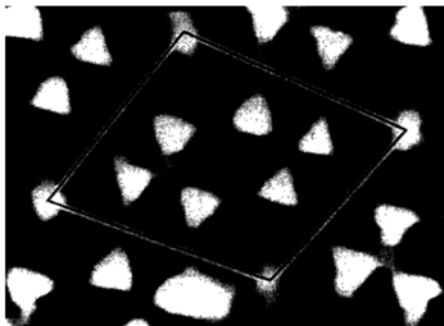
Si(111): バイアスの影響



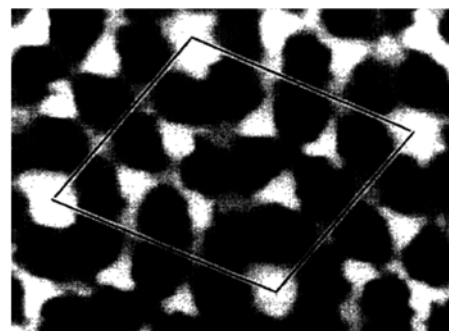
$V_s = -0.35$ V:



$V_s = -0.8$ V:



$V_s = -1.7$ V:

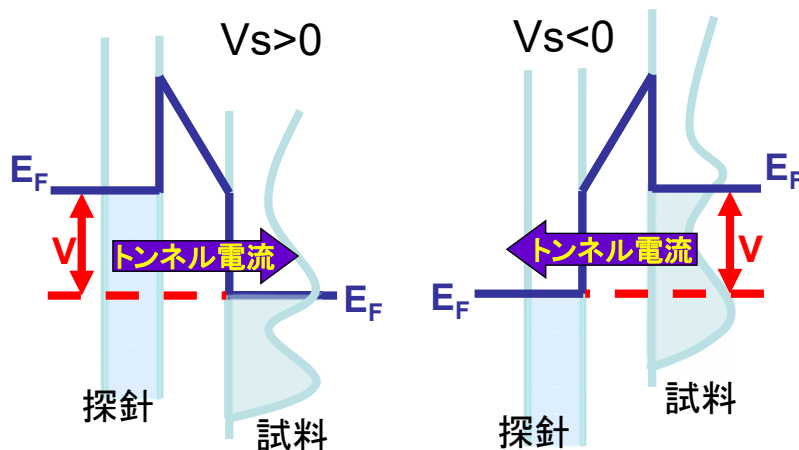


バイアス依存性と走査トンネル分光

極性の違い

$V_s > 0$

$V_s < 0$



トンネル電流の表式

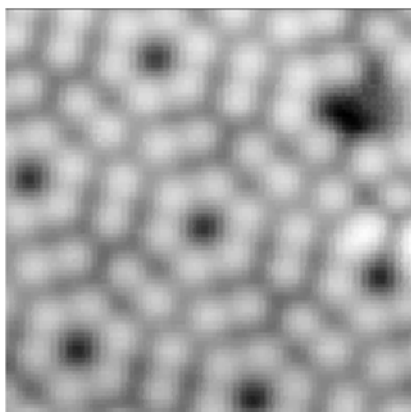
$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_{tip}(E - eV) T(E, V) \rho_{sample}(E) dE$$

トンネル確率 $T(E, V)$
 探針の状態密度 $\rho_{tip}(E)$

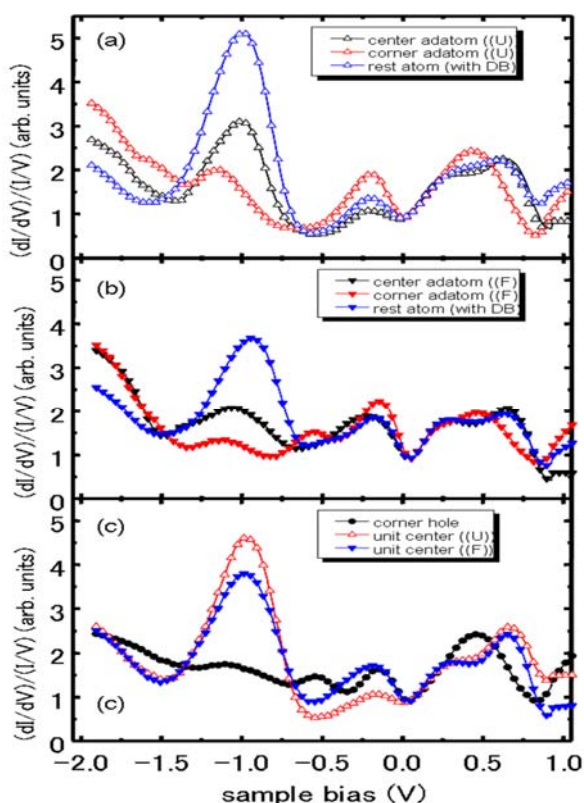


試料の状態密度

試料バイアス依存性

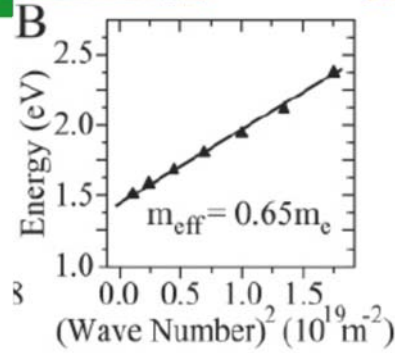
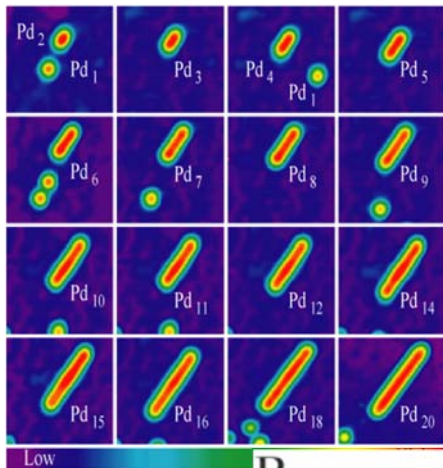


Si(111)7x7表面

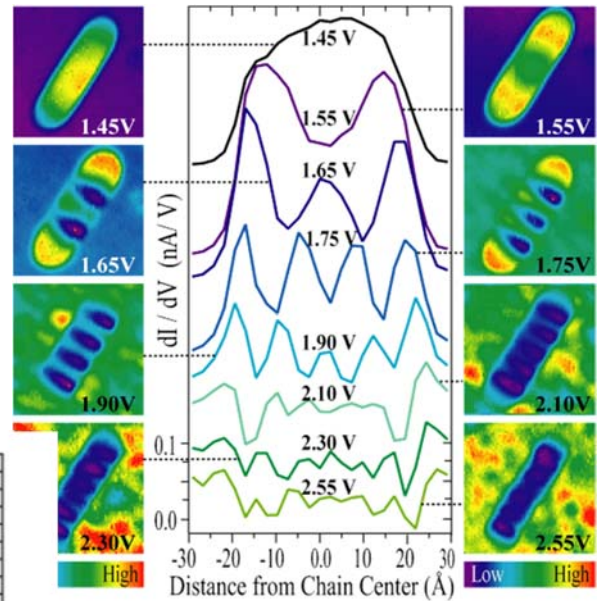


電子の閉じ込め1

Pd原子ワイヤー



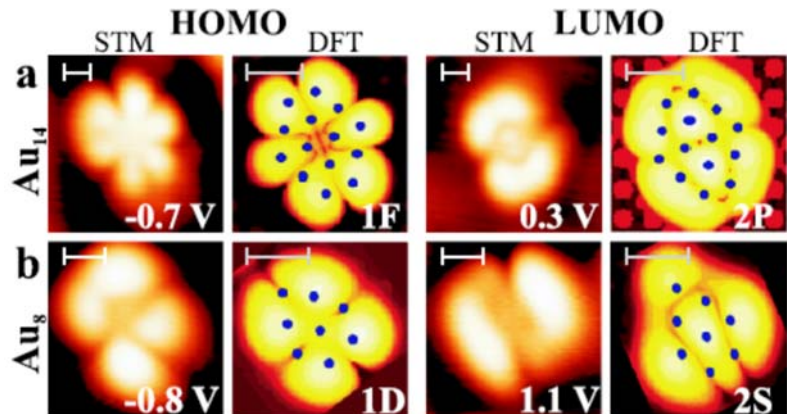
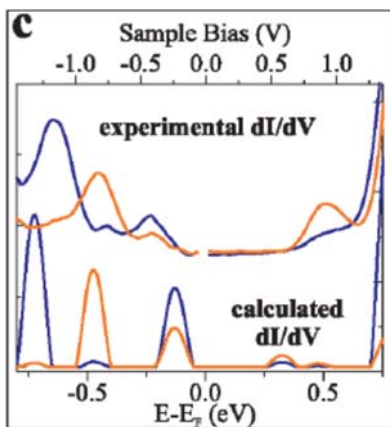
Pd₂₀原子ワイヤー



J. Phys. Chem. **109**, 20657 (2005)

電子の閉じ込め2

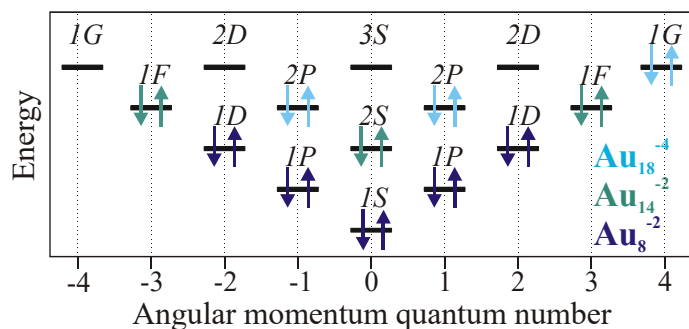
Au₁₈ Cluster



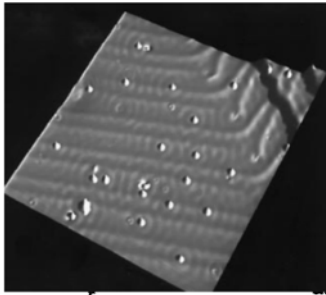
調和振動子モデル

電子1個/Au

+基板から2個

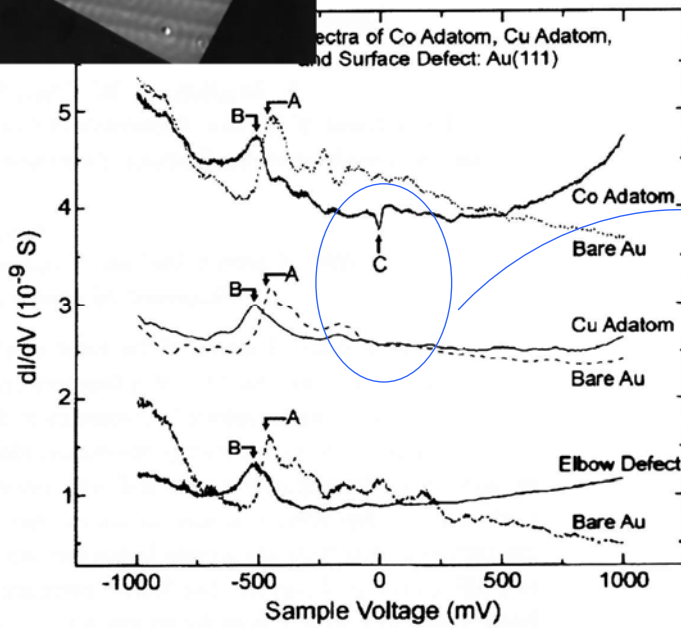


Phys. Rev. Lett., 102, 206801 (2009)

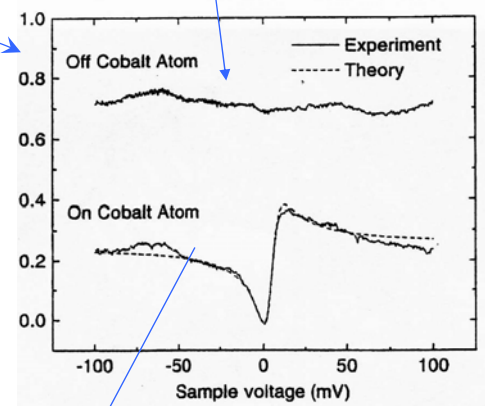


単原子
Co/Au(111)

低温でフェルミ面近傍に共鳴ピーク



Cu原子や基盤Auには
ない



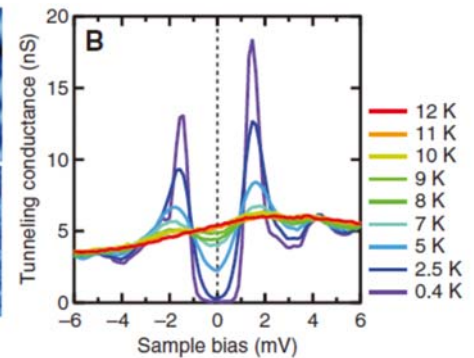
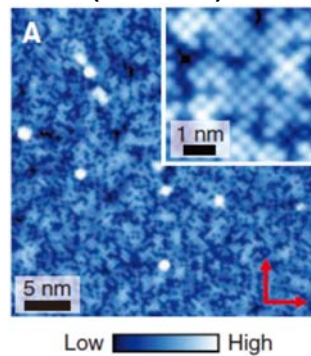
Co原子のところ

V. Madhavan et al., Science 280, 567 (1998)

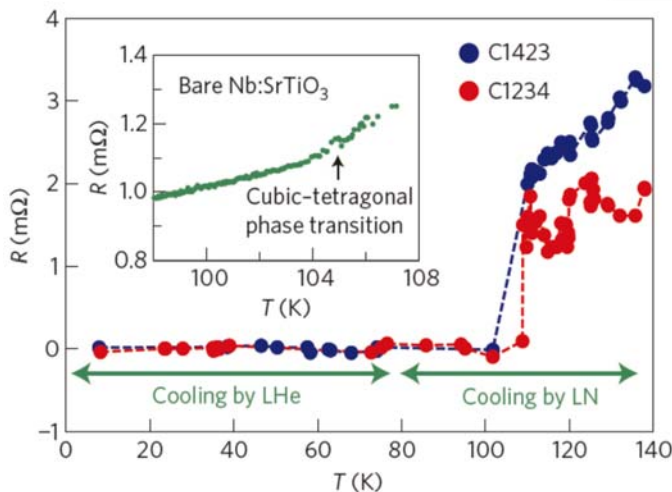
超伝導体

Fe(Se,Te) バルク

FeSe(1 ML)/SrTiO3

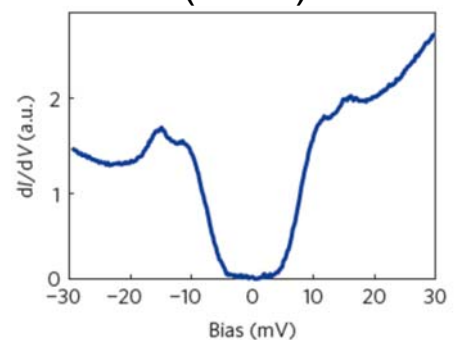


Science 328, 474 (2010)



Nat Mater 14, 285 (2015); Nat. Phys. 11, 946 (2011)

STS: FeSe(1 ML)/SrTiO3



表面での電子波干渉：準粒子干渉

金属の電子(～自由電子)

$$\Psi_i(x) = \exp(ikx)$$

$$\Psi(x) = \exp(ikx) + r \exp(-i(kx + \delta))$$

散乱体(ステップ, 欠陥)があると

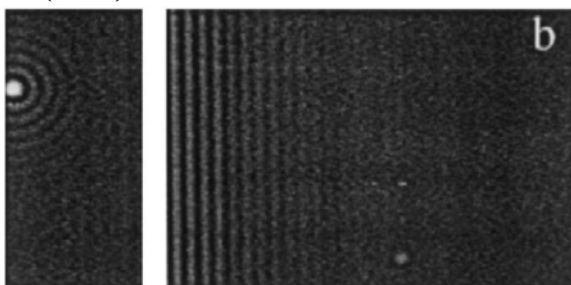
$$\Psi_i = \exp(ikx)$$

$$\Psi_r = r \exp(-i(kx + \delta))$$

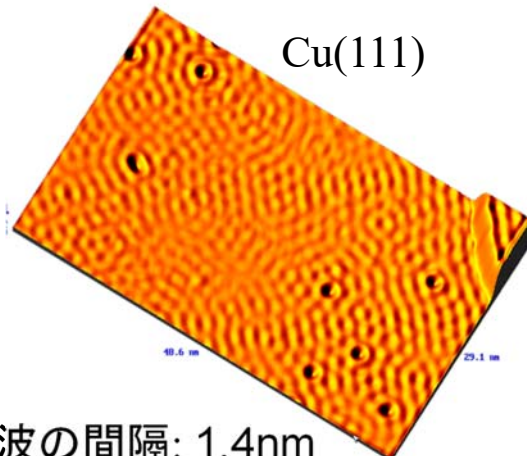
r : 反射係数
 δ : 位相のずれ

(ステップの反対側からの透過を考慮して)

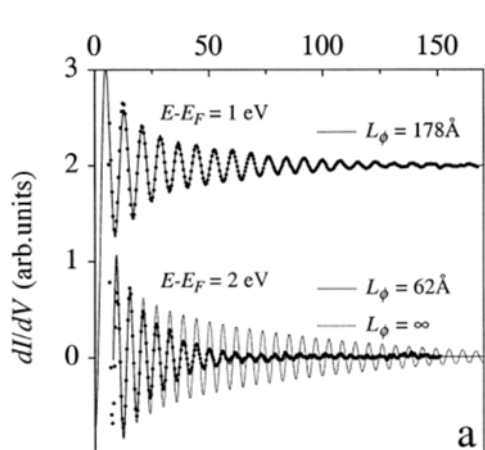
Cu(111)



Cu(111)

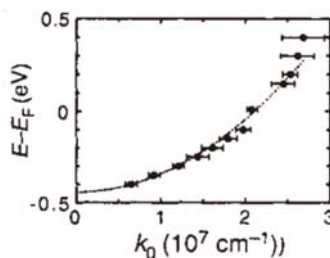


波の間隔: 1.4nm



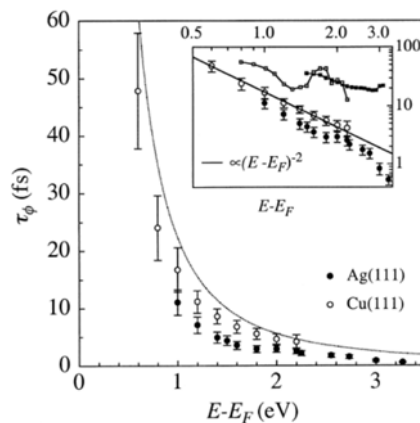
Nature 363, 524 (1993); JESRP 109, 33 (2000)

Cu(111)

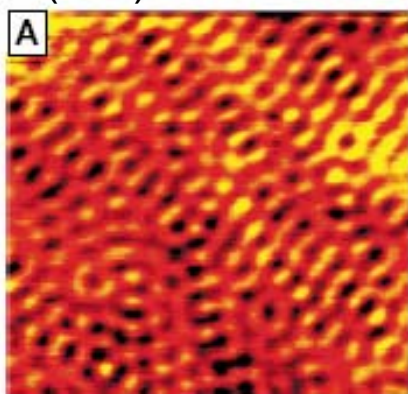


波数 vs. E

減衰長→



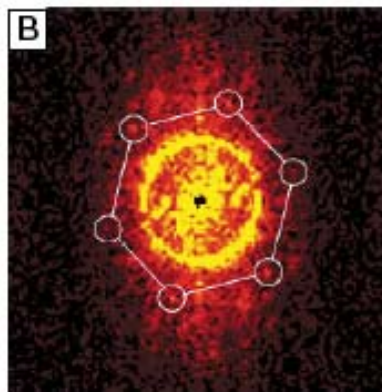
Be(001)



フーリエ変換

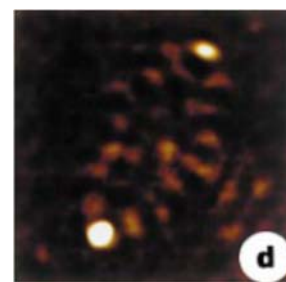
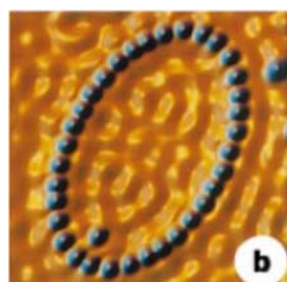
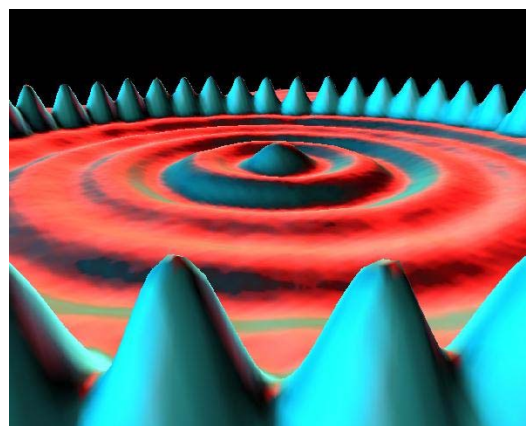
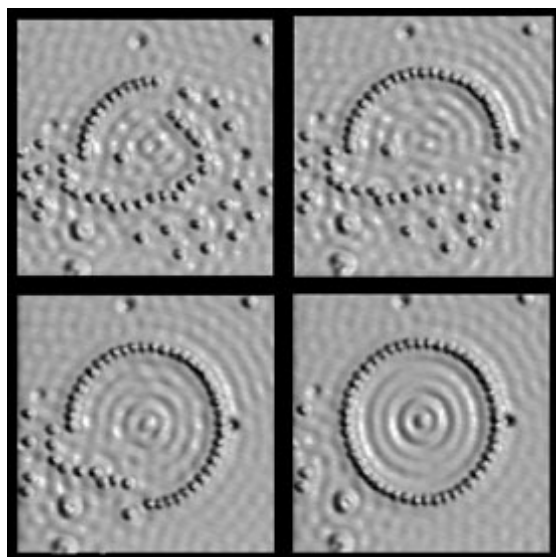


フェルミ面形状



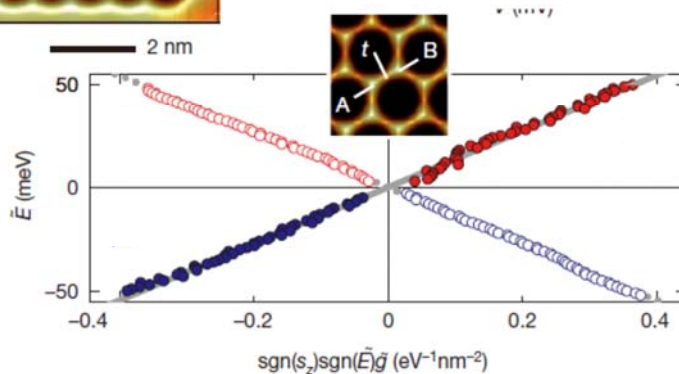
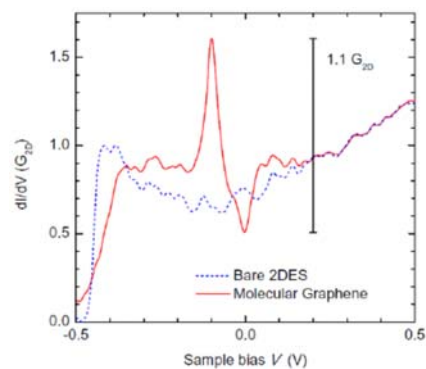
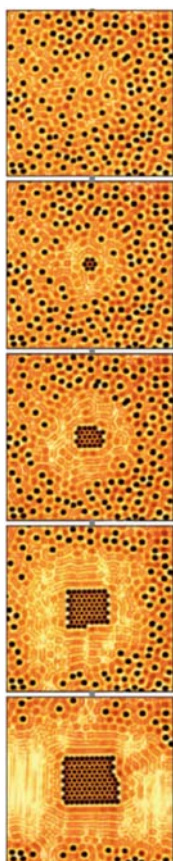
PhysRevB 57, R6858 (1998)

Fe(48個)/Cu(111)



Nature 363, 524 (1993); Nature 403, 512 (2000)

CO分子をハニカム構造に配置/Cu(111)

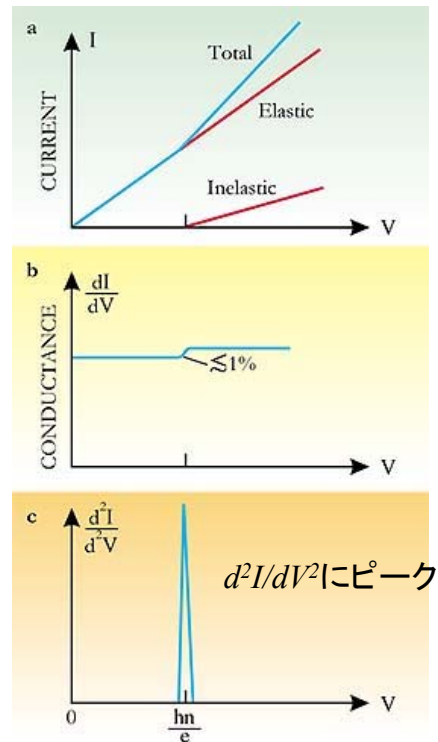
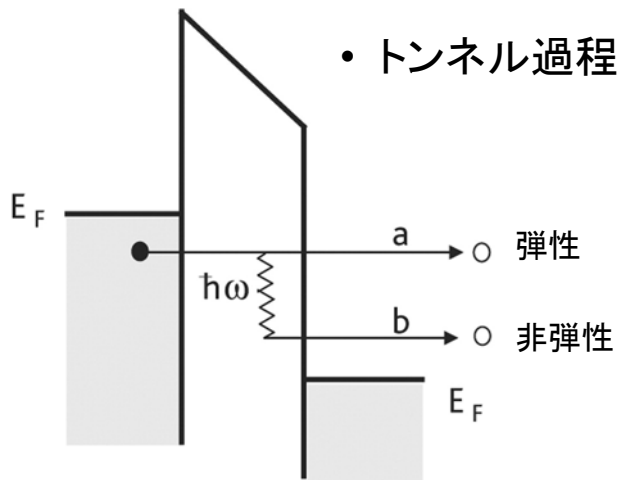


Nature 483, 306 (2012)

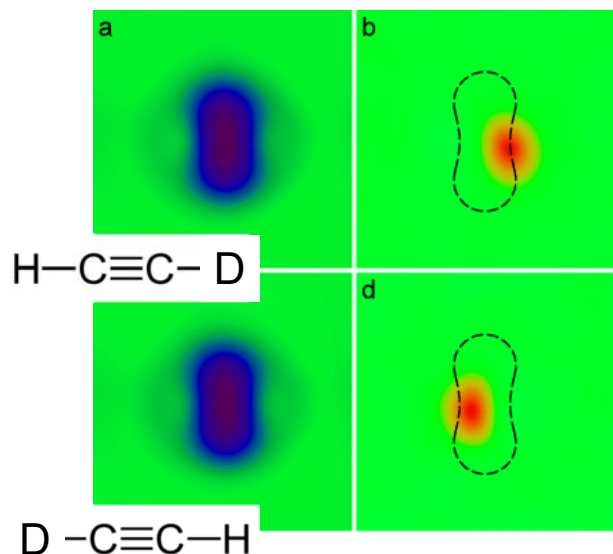
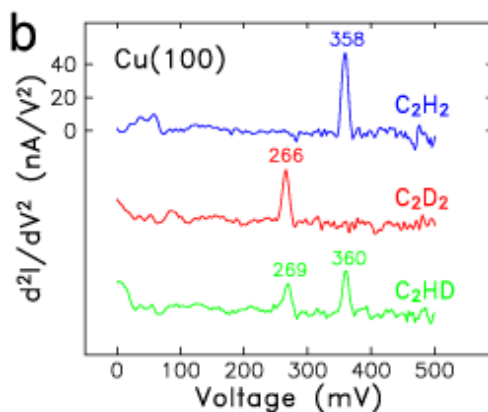
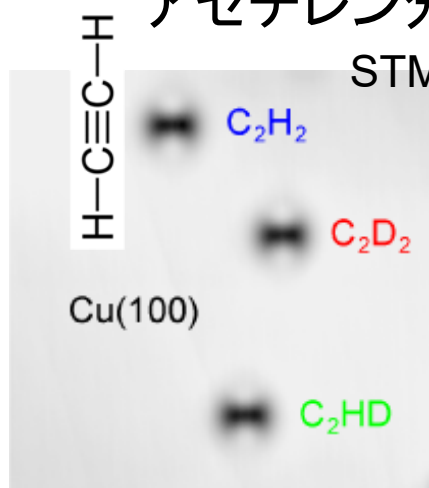
非弾性トンネル分光 (inelastic electron tunneling spectroscopy)

✓ 非弾性→

振動励起, 磁気励起 etc

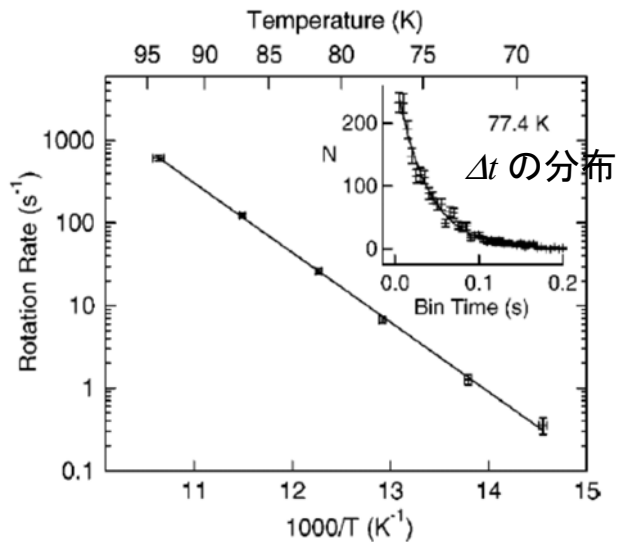
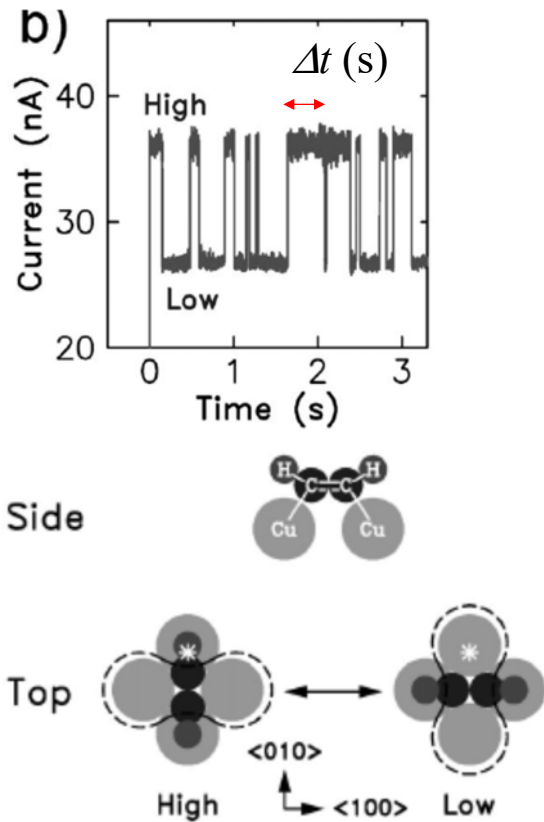


アセチレン分子の振動測定



266mVでの d^2I/dV^2 像

トンネル電流の変動

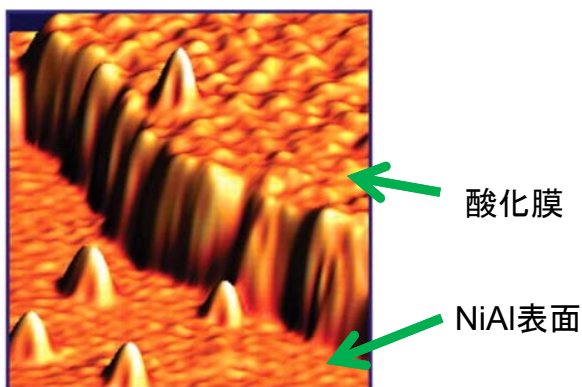


温度依存性

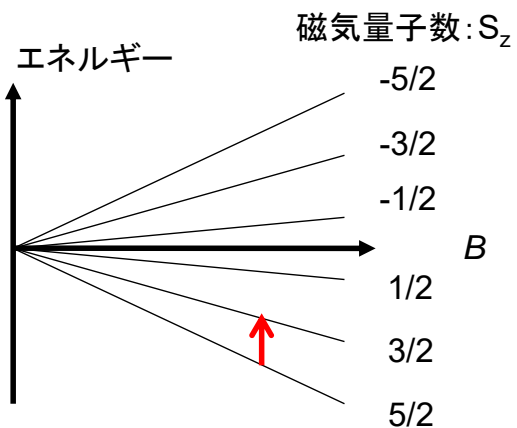
$$\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}, E_a = 169 \text{ meV}$$

磁気励起：単一スピンの

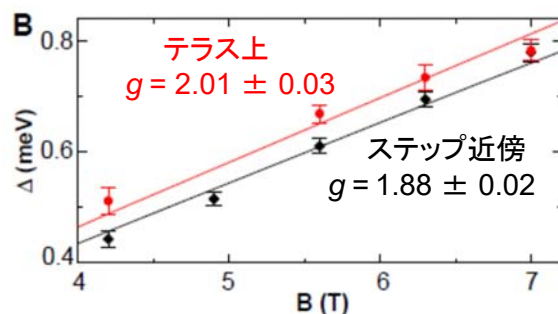
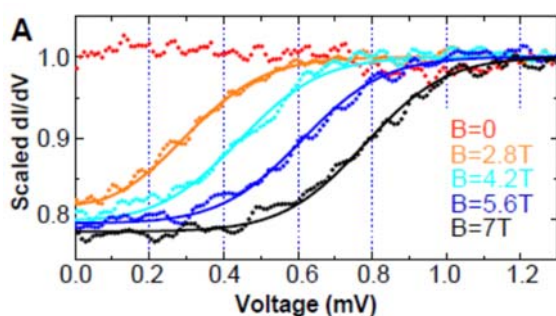
酸化膜上のMn原子



Mn: $3d^5$ $S=5/2$



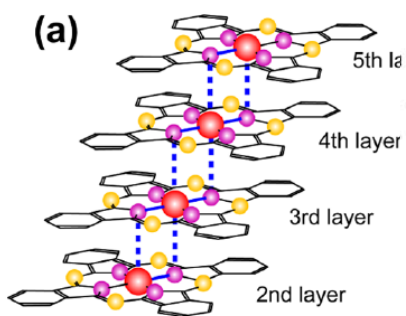
IETS



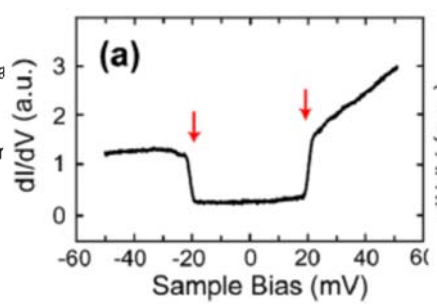
A. J. Heinrich, *et al.* *Science*, 306, 466 (2004)

磁気励起: 2つのスピン

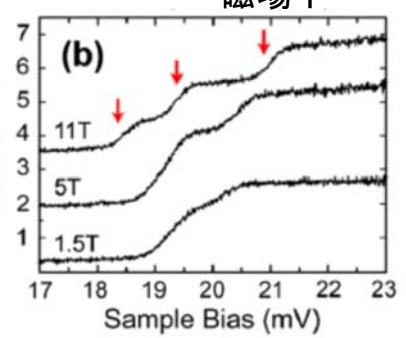
コバルトフタロシアニン



IETS



磁場下

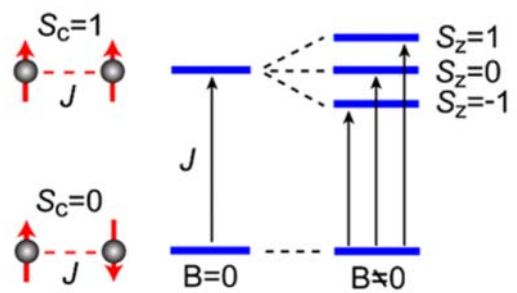


Co²⁺(S=1/2)が層間で
反強磁性相互作用

$$J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

エネルギー固有関数

- 3重項
- 1重項



$$J=18\text{meV}$$

Chen et al. Phys. Rev. Lett., 101, 197208 (2008)